

prt abst

1/1 WPAM - (C) Thomson Derwent

AN - 1987-137286 [20]

XA - C1987-057136

TI - Molybdenum complexes derived from fatty oil and di:ethanolamine -
useful as friction-reducing and antiwear additives for lubricants

DC - E12 H07

PA - (VAND) VANDERBILT CO INC R T

IN - FARMER HH; KAROL TJ; ROWAN EV

NP - 9

NC - 17

PN - EP-222143 A 19870520 DW1987-20 Eng 8p *

AP: 1986EP-0113727 19861003

DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

- ***JP62108891*** A 19870520 DW1987-26

AP: 1986JP-0079351 19860408

- BR8604328 A 19871117 DW1987-51

- CA1260491 A 19890926 DW1989-44

- EP-222143 B 19891206 DW1989-49 Eng

DSR: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

- DE3667289 G 19900111 DW1990-04

- US4889647 A 19891226 DW1990-08 5p

AP: 1985US-0797732 19851114

- ES2012039 B 19900301 DW1990-15

- JP93066435 B 19930921 DW1993-40 C10M-139/00 5p

FD: Based on JP62108891

AP: 1986JP-0079351 19860408

PR - 1985US-0797732 19851114

AB - EP-222143 A

Mo complexes (I) are prep'd. by reacting 1 mole of a 12C+ fatty oil with 1-2.5 moles diethanolamine (DEA) and sufficient Mo source to give a complex contg. 0.1-6 wt.% Mo. The reaction is effected at 70-160 deg.C. Pref. the oil is coconut oil. The Mo content of (I) is 1-1.25 wt.%. (I) are added to lubricating oils in an amt. of 0.01-5%.

- USE - (I) are useful as friction-reducing and antiwear additives for lubricants. Such lubricants may be used in I.C. engines to reduce fuel consumption. (0/1)

EPAB- EP-222143 B

Mo complexes (I) are prep'd. by reacting 1 mole of a 12C+ fatty oil with 1-2.5 moles diethanolamine (DEA) and sufficient Mo source to give a complex contg. 0.1-6 wt.% Mo. The reaction is effected at 70-160 deg.C. Pref. the oil is coconut oil. The Mo content of (I) is 1-1.25 wt.%. (I) are added to lubricating oils in an amt. of 0.01-5%.

- USE - (I) are useful as friction-reducing and antiwear additives for lubricants. Such lubricants may be used in I.C. engines to reduce fuel consumption. (13pp Dwg.No.0/1)

USAB- US4889647 A

Organic molybdenum complex is prep'd. by (a) reacting (a) 1.0mol. of (12C or more)fatty acid; (b) 1.0-2.5 mol. of diethanolamine; and (c) a Mo-source in amt. to form 0.1-6.0wt.% of complex, at 70-160deg.C.

- Pref. (a) is coconut oil, and amt. of (c) is 1.0-1.25wt.% w.r.t. complex. Lubricating oil includes 0.01-5.0wt.% of complex.

- USE - For reducing fuel consumption in an internal combustion engine. (5pp)

st

BEST AVAILABLE COPY

⑤Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑥公告 平成5年(1993)9月21日
 C 10 M 139/00 Z 7419-4H
 159/18 7419-4H
 //(C 10 M 159/18
 129:74
 133:08
 139:00) Z 7419-4H
 C 10 N 30:06
 40:25

発明の数 2 (全5頁)

④発明の名称 有機モリブデン錯体

④特 願 昭61-79351

④公 開 昭62-108891

④出 願 昭61(1986)4月8日

④昭62(1987)5月20日

優先権主張 ④1985年11月14日④米国(US)④797732

④発 明 者 ユージーン・グイー・ 米国 コネティカット州ロウエイトン、ローン・ストリー
 ロウアン ト 15

④発 明 者 トマス・ジェイ・カロ 米国 コネティカット州ノーウオーク、ハーバー・ビュ
 ル ー・アベニュー 33

④発 明 者 ホーマー・エイチ・フ 米国 コネティカット州ウエストポート、クロウ・ホロ
 アーマー ウ・レイン 4

④出 願 人 アール・ティー・パン 米国06855コネティカット州ノーウオーク、ウインフィー
 ダービルト・カンパニ ルド・ストリート 30
 ー・インコーポレイテ
 ッド

④代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

審 査 官 西 川 和 子

④参 考 文 献 米国特許4164473 (US, A)

1

⑤特許請求の範囲

1 大量の潤滑油と、約0.01~5.0%の混成有機
 モリブデン錯体にして、(a)炭素原子12個以上の脂
 肪油約1.0モル、(b)ジエタノールアミン約1.0~2.5
 モルおよび(c)本錯体の重量を基にして約0.1~6.0
 %のモリブデンを生ぜしめるのに十分なモリブデ
 ン源を約70~160℃で反応させることにより製造
 される前記錯体とからなる潤滑組成物。

2 脂肪酸油がヤシ油であり、モリブデン含量が
 錯体の重量を基にして1.0~1.25%である、特許
 請求の範囲第1項記載の潤滑組成物。

3 大量の潤滑油と、約0.01~5.0%の混成有機
 モリブデン錯体にして、(a)炭素原子12個以上の脂
 肪油約1.0モル、(b)ジエタノールアミン約1.0~2.5
 モルおよび(c)本錯体の重量を基にして約0.1~6.0

2

%のモリブデンを生ぜしめるのに十分なモリブデ
 ン源を約70~160℃で反応させることにより製造
 される前記錯体とからなる潤滑組成物で内燃機関
 を潤滑することよりなる、該機関における燃料消
 費の節減方法。

発明の詳細な説明

本発明の背景

本発明は、新規な有機モリブデン錯体とその、
 潤滑組成物用摩擦摩耗低下剤としての使用に関す
 る。本発明はまた、内燃機関に用いられる潤滑剤
 に新規な錯体を加えることによる、該機関での燃
 料節減方法に関する。

従前、内燃機関における燃料消費節減のため
 になされた多くの試みは機械的性質のものであつ
 た。該課題への別の方策は、内燃機関の内部摩擦

を少しく新くして、該機関のエネルギー要求数量の削減をもたらす潤滑剤の使用である。摩擦は、内燃機関において特に有意である。なぜなら、理論上の運行距離の実質的減量が摩擦に対して直接追跡されるからである。而して、摩擦により、機械運転を行なうのに必要な動力が増し、新くして燃料消費が多くなる。それゆえ、かかる摩擦を最小限にする潤滑剤を用いることは有利である。

種々の摩擦低下(減摩)剤は、異なる物理的ないし化学的態様で作用するので、そのうちのいくつかだけが、該剤の有意なエネルギー減損防止機能に導く効率ないし相容性基準を満たすにすぎない。機関潤滑剤に有用であることが知られているモリブデン化合物の種類として、米国特許第4259254号に開示されたモリブデンの或る特定のジチオカルバメート誘導体が含まれる。また、米国特許第4164473号には、脂肪アルキルアミンのモリブデン錯体を硫黄供与体と組合せて使用することが教示されている。

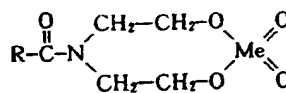
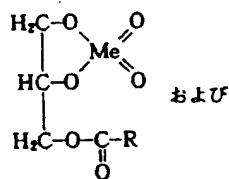
然るに、新規な類の混成有機モリブデン錯体が潤滑剤に対し減摩性と耐摩耗性とを付与してエネルギー効率の増加をもたらすことが発見された。本発明の概要

本発明に従えば、(a)脂肪油約1.0モル、(b)ジエタノールアミン約1.0~2.5モルおよび(c)本錯体の重量を基にして約0.1~6.0%のモリブデンを生ぜしめるのに十分なモリブデン源を反応させることによって製造される混成モリブデン錯体が供される。

本発明の別の目的は、大量の潤滑油と減摩量の上記混成モリブデン錯体よりなる潤滑組成物に関する。

本発明の詳細な説明

本発明の混成モリブデン錯体は、脂肪油、ジエタノールアミンおよびモリブデン源の反応生成物である。この生成物に特定の化学構造を備えることはできないが、或る成分は下記構造式：



(ここでRは脂肪油残基を表わす)

を有すると信じられる。

脂肪油残基をヤシ油から誘導した、本発明の代表的反応生成物の赤外スペクトルを、添付図面の第1図に示す。この生成物は 1740cm^{-1} でのエステルカルボニルバンドと 11620cm^{-1} でのアミドカルボニルバンドを有する赤外スペクトルによつて特徴づけらる。

脂肪油は、炭素原子少なくとも12個を有する高級脂肪酸のグリセリルエステルであるが、22個若しくはそれ以上の炭素原子を有しうる。かかるエステルは植物油ないし動物油として通常知られている。特に有用な植物油は、ヤシ、コーン、綿実、アマニ、ピーナツ、大豆およびヒマワリの種子から誘導される油である。同様に、獣(牛、羊)脂の如き動物脂肪油を用いることができる。

モリブデンの給源は、脂肪油とジエタノールアミンとの反応生成物と反応してエステルタイプのモリブデン錯体を形成することのできる含酸素モリブデン化合物である。モリブデンの給源には、取分け、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデンおよびこれらの混合物が含まれる。

反応生成物は縮合反応によつて製造される。通常、脂肪油1モル当り約1.0~2.5好ましくは1.0~2.0モルのジエタノールアミンが用いられる。もし過剰の油を用いるなら、その未反応部分は生成物の稀釈剤として作用し、而して混合物全体を潤滑組成物に編入させることができる。

モリブデン源は、全生成物に対し0.1~6.0%好ましくは0.5~2.0%最適には1.0~1.25%のモリブデンとするのに十分な量で加えらる。

反応は、該反応を促進し且つ反応水を除去すべく昇温で実施される。例えば、特定の反応によつて約 70°C ~ 160°C の温度を用いることができる。

潤滑組成物中の混成モリブデン錯体の量は約0.01~6.0%好ましくは約0.1~1.0%範囲とすることができる。而して、このモリブデン錯体の0.01%量は、潤滑組成物に減摩性を付与するための最小有効量である。1%を超える量は、減摩性を目立つほど高めないが、耐摩耗性を向上させる。6

%を上回る量は、要するコストほどには効果がない。

本発明で企図せる潤滑組成物には、大量の基油を含有する潤滑油が含まる。基油は、石油炭化水素および合成源から誘導される油類より選定しうる。炭化水素基油は、ナフテン、芳香族およびパラフィン系鉱油より選定しうる。合成油は、なかんづく、アルキレン重合体、ポリシロキサン、カルボン酸エステルおよびポリグリコールエーテルより選定しうる。

潤滑組成物は、該組成物を調製するのに、例えば分散剤、乳化剤および粘度向上剤としての必要成分を含有しうる。潤滑剤の企図せる用途に依拠して、潤滑剤の特定の性質を高めるべく他の機能剤を加えることができる。潤滑組成物は更に、既知の抗酸化剤、極圧剤、金属不動態化剤、防錆剤および他の摩耗低下剤を含有しうる。

本発明を更に例示するために下記例を示す。全ての%および部は、特記せぬ限り重量による。

例 I

反応器に、ヤシ油310部(0.47モル)とジエタノールアミン90部(0.86モル)を装入し、135~140℃で2.5時間反応させた。次いで、この反応混合物に七モリブデン酸アンモニウムの50%水溶液18.5部(Mo0.053モル)を加え、105~111℃で1.5時間加熱し、減圧下水を除去した。冷却後、溶液を濾過した。得られた薄いこはく色の液体は1.0%のモリブデン含量を有し、第1図に示す赤外スペクトルを有した。

例 II

反応器に、ヤシ油310部(0.47モル)とジエタノールアミン90部(0.86モル)を装入し、135~140℃で2.5時間反応させた。次いで、モリブデン0.0476モルを、三酸化モリブデン6.6部、七モリブデン酸アンモニウム0.33部および水52.6部の水溶液形状で加えた。この反応混合物を、減圧下水を除去しながら105~110℃で1.5時間加熱した。冷却後、溶液を濾過した。得られた薄いこはく色の液体は1.19%のモリブデン含量を有した。

例 III

反応器に、綿実油115.2g(0.133モル)とジエタノールアミン24.8g(0.240モル)を装入した。この反応混合物を窒素でガスシールし、かき混ぜながら135~140℃で3時間加熱した。次いで、三

酸化モリブデン22gを加えたのち、トルエン150g、ジメチルホルムアミド25gおよびジトリデシルアミン100gよりなる溶媒系を加えた。この混合物を3.5時間還流させ、水を除去した。160℃での減圧熱により、揮発性溶剤を除去した。生成物を100℃で濾過した。褐色液体生成物は5.0%のモリブデン含量を有した。

例 IV

反応器に、獣脂123g(0.143モル)とジエタノールアミン26.6g(0.258モル)を装入した。この反応混合物を窒素下攪拌しながら135~140℃で4時間加熱した。そのあと、七モリブデン酸アンモニウム3.5gの水(10g)溶液を加え、120℃に加熱して水を除去した。残留水を減圧下で除去した。液体を100℃で濾過した。得られたこはく色の液体は1.1%のモリブデン含量を有した。

例 V

三酸化モリブデンの使用量を24.5gとしたほかは例Iに記載の方法に従って、ヤシ油とジエタノールアミンとのモリブデン錯体を製造した。得られた褐色液体は6.0%のモリブデン含量を有した。

例 VI

(摩擦テスト)

本発明のモリブデン錯体を、減摩性に関し、修正ファレックス(Falex)環ブロックテスト方法により試験した。この試験は、実験室規模でのファイブ・カー・フリート(Five Car Fleet)テストに似ていると思われる。

ファレックス機を、4.54kgの荷重下150℃で1時間次いで114℃で5分間加熱したのち更に150℃で加熱する、基油(サン・オイル社製のサンビス(Sunvis®)21)を用いた試運転により安定化させた。

この試運転のあと、100mlの基油を加え、108℃、800rpmおよび2.27kgの荷重下、1分間隔で15分間、摩擦を摩擦力、1bとして測定した。基油を排出させ、浄化したのち、試料をテストすべく、同一の環ブロックを用いた。測定した摩擦力、1bを、加えた外力に対する摩擦力の比として定義される摩擦係数に換算した。その結果を表Iに示す。而して、例Iに記載し、また本テストに使用した本発明のモリブデン錯体は、エンジン油の摩擦係数を実質的に低下させるとわかった。

7

表 I
フアレックス摩擦テスト

試料	成分、%			
	1	2	3	4
基油	100	99.9	99.75	99.5
モリブデン錯体	—	0.1	0.25	0.5
摩擦係数				
開始時	0.035	0.044	0.038	0.030
1分後	0.040	0.041	0.036	0.025
2分後	0.044	0.036	0.032	0.020
3分後	0.045	0.033	0.030	0.016
4分後	0.046	0.031	0.029	0.013
5分後	0.047	0.029	0.027	0.011
6分後	0.047	0.027	0.025	0.010
7分後	0.047	0.026	0.023	0.010
8分後	0.048	0.025	0.022	0.010
9分後	0.048	0.025	0.021	0.008
10分後	0.048	0.024	0.019	0.007
11分後	0.049	0.024	0.018	0.007
12分後	0.049	0.023	0.017	0.007
13分後	0.049	0.023	0.016	0.007
14分後	0.049	0.023	0.015	0.007
15分後	0.049	0.023	0.015	0.007

例 VII

〔シェル (Shell) 四球摩擦テスト〕

例IVおよび例Iに記載のモリブデン錯体を耐摩
耗剤として、シェル四球摩擦テストにより評価し
た。このテストは本質上、ASTM D2266に記載
の方法に従って実施した。軽く磨いた鋼製の12.5
mm径球4個を試験カップに入れ、試験試料中に沈
めた。テストした油はサンビス21であった。試験
は、1800rpmの回転速度、20kgの荷重下54.4℃お
よび40kgの荷重下93℃で60分間行なつた。添加剤
を含む試料と含まない試料によってつくられる摩
耗痕の径を測定した。その結果を表IIに要約す
る。データから、本発明の添加剤が、より高いモ
リブデン濃度において良好な耐摩耗性を有するこ
とがわかる。

8

表 II
四球摩擦テスト

試料	活性成分	%	摩 耗 痕 の 径、mm	
			20kg	40kg
5	—	—	0.76	2.0
6	モリブデン錯体(Mo 6.0%)	0.25	0.33	—
7	モリブデン錯体(Mo 6.0%)	0.50	0.30	0.45
10	モリブデン錯体(Mo 1.0%)	0.25	0.36	—
9	モリブデン錯体(Mo 1.0%)	0.50	0.31	—
10	モリブデン錯体(Mo 1.0%)	2.00	—	0.50

15 上記具体例は本発明の種々の特徴を示してい
る。他の変更ないし修正については当業者に明ら
かであり、またかかる修正は、前掲特許請求の範
囲によつて両成された本発明の範囲内に入るもの
とする。

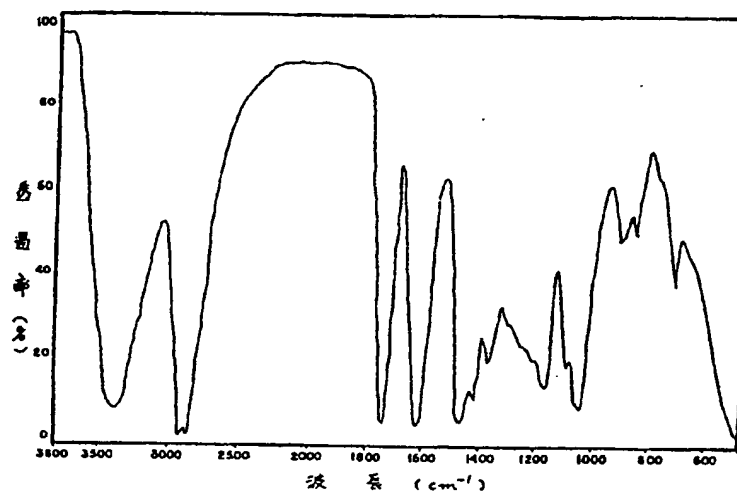
20 図面の簡単な説明

第1図は、脂肪油残基をヤシ油から誘導した、
本発明の代表的反応生成物の赤外スペクトルを示
す。

25

40

第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.